

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-276064

(43)Date of publication of application : 14.11.1988

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 62-110448

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 08.05.1987

(72)Inventor : TOMITA MASAMI
TOSAKA HACHIRO
ORIHARA MOTOI
TANAKA KOJI
HAGIWARA TOMOE
YAMAGUCHI KIMITOSHI
YAMASHITA YUJI

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an image having the quality equiv. to the quality of an initial image even after continuous copying by specifying the relation between the number average particle size and volume average particle size of toner particles and the volume average particle size.

CONSTITUTION: The relation between the number average particle size and volume average particle size of the toner particles measured by a Coulter counter is as shown by the equation I and the volume average particle size is 3W25µm. Particle size selection arises in the toner supplied to a toner conveying member and the toners of the smaller diameters are consumed faster and, therefore, the particle sizes of the toners appearing in a hopper and on the conveying member increased gradually if the value of the equation I is larger than 1.2. The electrostatic chargeability of the toners are thus different in the initial time and after the continuous copying. Fogging, dot peak's area uniformity, etc., tend to be formed in the image quality after the continuous copying.

$$1.1 \leq \frac{\text{体積平均粒子径 (nm)}}{\text{数値平均粒子径 (nm)}} \leq 1.2$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-276064

⑮ Int. Cl.

G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号

7265-2H

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑭ 発明の名称 静電荷像現像用トナー

⑯ 特 願 昭62-110448

⑰ 出 願 昭62(1987)5月8日

⑱ 発 明 者	富 田	正 実	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	登 坂	八 郎	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	折 原	基	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	田 中	公 司	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	萩 原	登 茂 枝	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	山 口	公 利	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	山 下	裕 士	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑲ 出 願 人	株 式 会 社 リ コ ー		東京都大田区中馬込1丁目3番6号	
⑲ 代 理 人	弁 理 士 小 松 秀 岳		外 2 名	

明 細 書

【従来技術】

1. 発明の名称

静電荷像現像用トナー

2. 特許請求の範囲

少なくともトナー搬送部材およびトナー層厚規制部材を備え、このトナー搬送部材とトナー層厚規制部材が当接している構造を有する現像装置に使用するトナーにおいて、コールカウンターで測定したこのトナー粒子の個数平均粒子径と体積平均粒子径の関係が、

$$1.0 \leq \frac{\text{体積平均粒子径}(\mu\text{m})}{\text{個数平均粒子径}(\mu\text{m})} \leq 1.2$$

であり、かつ、体積平均粒子径が $3\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

3. 発明の詳細な説明

【技術分野】

本発明はトナー搬送部材上にトナー薄層を形成するような構成を有する現像装置に用いる一成分系現像剤に関する。

電子写真や静電記録等で採用される乾式現像方式には、トナー及びキャリアからなる二成分系現像剤を用いる方式と、キャリアを含まない一成分系現像剤を用いる方式とがある。前者の方式は、比較的安定して良好な画像が得られるが、キャリアの劣化並びにトナーとキャリアとの混合比の変動等が発生しやすいことから長期間にわたっての一定品質の画像は得られにくく、また、装置の維持管理性やコンパクト化に難点がある。そこで、こうした欠点を有しない後者の一成分系現像剤を用いる方式が注目されるようになってきている。

ところで、この方式においては、通常少なくとも1つのトナー搬送部材によってトナー(現像剤)を搬送し、かつ、搬送されたトナーによって潜像担持体に形成された静電潜像を可視像化する手段が採られているが、その際、トナー搬送部材表面を搬送するトナーの層厚は極力薄くしなければならないとされて

いる。このことは二成分系現像剤であってキャリアが非常に小径なものをを用いる場合にも当て嵌まることであり、また、特に一成分系現像剤を使用しそのトナーとして電気抵抗の高いものを用いたときには、現像装置によってこのトナーを帯電させる必要があるため、トナーの層厚は著しく薄くされねばならない。このトナー層が厚いとトナー層の表面近くだけが帯電し、トナー層全体が均一に帯電されにくくなるからである。

かかる要請から、トナー搬送部材上のトナー層厚を規制する手段(トナー層厚規制手段)にはいろいろな方法が提案されており、代表例としては、ドクターブレードを用い、このブレードをトナー搬送部材に対置させ、これによりトナー搬送部材表面の搬送されるトナーを押圧部材(ドクターブレード)で押えつけてトナー層厚を制御するものである。

しかしながら従来においては上記のごときトナー層厚規制手段を持つ現像装置で画像を

得ようとする、初期においては良好な画像が得られるが、徐々に画質が変化し、ボソツキが生じてくる。これはトナーが一般に、1~30 μ mの広い粒度分布を有している為、小粒径トナーが先に層厚規制部材を通過し、大粒径トナーが残り連続使用により粒径の変化が起るためである。

[目 的]

本発明は、従来技術の上記問題点を解決するため、トナー搬送部材上にトナーの薄層を形成させて現像を行い、良質の画像を形成するようにした電子写真における現像方法において、連続複写後もトナー粒径およびトナーの帯電量が変化せず、その結果、初期画像と同等の品質の画像が得られるようなトナーを提供することを目的としている。

[構 成]

上記目的を達成するため、本発明の構成は少なくともトナー搬送部材およびトナー層厚

規制部材を備え、このトナー搬送部材とトナー層厚規制部材が当接している構造を有する現像装置に使用するトナーにおいて、コールカウンターで測定したこのトナー粒子の個数平均粒子径と体積平均粒子径の関係が、

$$1.0 \leq \frac{\text{体積平均粒子径}(\mu\text{m})}{\text{個数平均粒子径}(\mu\text{m})} \leq 1.2$$

であり、かつ、体積平均粒子径が3 μ m~25 μ mである静電荷現像用トナーである。

なお、トナーの粒径はコールターカウンター Model TA II (コールターエレクトロニクス社製)により測定する。

上式の値が1.2より大きな場合にはトナー搬送部材に供給されるトナーに粒径選択が起こり、現像ホッパーに供給したトナーに比べ搬送部材に出現するトナーの粒子径が大いに小さくなる。更に現像を繰り返すに従って、より小粒径のトナーから消費されていくため、しだいにホッパー内および搬送部材上へ出現

するトナーの粒子径が上昇していく。従って初期と連続複写後ではトナーの帯電性が異なり、画像品質上、連続複写後ではカブリ、ボソツキ等が発生する様になる。

本発明者らが検討した結果トナーの粒径選択はトナー層厚規制部材をトナーが通過する際に発生している事が判明した。そこでトナーの粒子径の分布に相当する体積平均粒子径/個数平均粒子径と搬送部材に出現するトナーの体積平均粒径/現像装置に供給したトナーの体積平均粒径(いずれも単位: μ m)の関係を調査した。

その結果を第1図のグラフに示す。

第1図の縦軸は、搬送部材に出現するトナーの体積平均粒子径(μ m)/現像装置に供給したトナーの体積平均粒子径(μ m)の数値を示し、横軸は現像装置に供給したトナーにおける体積平均粒子径(μ m)/個数平均粒子径(μ m)を示したものである。

第2図は搬送部材上に出現したトナーの体

積平均粒子径 (μm)について、10,000枚連続複写後の粒子径/初期の粒子径を縦軸に示し、第1図の縦軸に示した数値を横軸に示したグラフである。

上記第1図および第2図のグラフから、第1図の縦軸に示した数値が0.9以上の時、すなわち、現像装置に供給するトナー粒子の体積平均粒子径/個数平均粒子径が1.2以下の時に搬送部材上のトナー粒子径について、10,000枚連続複写後の粒子径/初期の粒子径が1に近いこと、すなわち、連続複写後のトナーの粒子径が初期のトナーの粒子径から変化していないことが明らかである。

更に、本発明の体積平均粒子径が3~25 μm であることが好ましく、3 μm より小さい場合はトナー層厚規制部材やトナー搬送部材にトナー融着が発生し、トナーの帯電量が下がるので地肌汚れや白スジの入った画像が見られるようになる。また25 μm より大きい場合には帯電量が低いため、地肌汚れやボソツ

キが発生し尖鋭度が劣る。

更に本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリ β -クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体：スチレン- β -クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタ

ジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどがあげられ、単独或いは混合して使用できる。

又、本発明に使用される着色材としては、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、レ

ーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系染料等従来公知のいかなる染料をも単独あるいは混合して使用し得る。

さらに本発明のトナーは更に磁性材料を含有させ磁性トナーとしても使用しうる。本発明の磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘタライト、フェライト等の酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金およびその混合物等が挙げられる。

これらの強磁性体は平均粒径が0.1~2 μm 程度のものが望ましく、トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し

約20~200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し40~150重量部である。

又本発明のトナーは、必要に応じて添加剤を混合してもよい。添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛の如き滑剤あるいは酸化セリウム、炭化ケイ素等の研磨剤、あるいは例えばコロイダルシリカ、酸化アルミニウム等の流動化付与剤、ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック、酸化スズ等の導電性付与剤、あるいは低分子量ポリエチレンなどの定着助剤等がある。

次に、本発明のトナーを用いる現像方法について説明すると、第4図に示すように、トナータンク7に内蔵されているトナー6は攪拌羽根5によりスポンジローラ4に強制的に寄せられ、トナーはスポンジローラ4に供給される。そして、スポンジローラ4に取り込まれたトナーはスポンジローラが矢印方向に回転することにより、トナー搬送部材2に運ばれ、摩擦され、静電的あるいは物理的に吸

着し、トナー搬送部材2が矢印方向に強く回転し、トナー層厚規制部材3により均一なトナー薄層が形成されると共に摩擦帯電する。その後トナー搬送部材2と接触もしくは近接している静電潜像担持体1の表面に運ばれ潜像が現像される。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例に記載の各成分の量(部)は重量部である。

実施例1-1

トナーの組成

スチレン- α -ブチル

メタクリレート樹脂 100部

ポリプロピレン 7部

カーボンブラック 11部

ニグロシン染料 2部

上記組成物を混練、粉碎分級後再分級して体積平均粒径 $11.0\mu\text{m}$ 個数平均粒径 $9.5\mu\text{m}$ のトナーを得た。このトナー100部に対し炭化ケイ素(粒径 $2\mu\text{m}$)2.5部、ステアリン酸

亜鉛0.05部をスピードミキサーで十分混合攪拌してトナーとした。このトナーを第4図に示す様な現像装置に装入し、連続複写を行ったところ搬送部材上のトナー粒径の変化が非常に少なく、初期と連続複写1万枚後の画像は良好で初期の画像と同品質の画像が得られた。

比較例1-1

実施例1のトナーの体積平均粒径を $10.9\mu\text{m}$ 個数平均粒径を $8.0\mu\text{m}$ とした以外は実施例1と同様に画像テストを行ったところ、初期は良好な画像が得られたが連続複写1万枚後ではボソツキが目立ち不鮮明な画像となった。

実施例1-2

トナーの組成

スチレン系樹脂 100部

ポリプロピレン 5部

カーボンブラック 10部

サリチル酸亜鉛塩 1.5部

を実施例1と同様に体積平均粒径 $9.2\mu\text{m}$ 個数平均粒径 $8.5\mu\text{m}$ のトナーを得た。実施例1-1と同様に画像テストを行ったところ連続複写後も初期と同様に鮮明な画像が得られた。

比較例1-2

実施例1-2のトナーの体積平均粒径 $9.5\mu\text{m}$ 個数平均粒径 $7.0\mu\text{m}$ とした以外は実施例1-1と同様に画像テストを行ったところ、初期は良好な画像が得られたが連続複写1万枚後ではボソツキが目立ち不鮮明な画像となった。

実施例1-3~1-5および比較例1-3~1-5

実施例1-1と同じ配合比の材料を混練しトナー粒子径のみを変えて同様の評価を実施した。これらの結果を第1表に示す。

第 1 表

特性 実施例 比較例	現像部に装入するトナー			トナー搬送部材上トナー粉層 [体積平均径 (μm)]			1万枚連続コピー 後の地肌 汚れカブリの発生
	体積平均径 (μm)	面数平均径 (μm)	体積平均/面数平均	初期	1万枚連続コピー後	1万枚コピー後/初期	
実施例 1-1	11.0	9.5	1.16	10.5	11.5	1.09	発生せず
" 1-2	9.2	8.5	1.08	8.8	9.4	1.07	"
" 1-3	7.5	6.9	1.08	7.2	7.9	1.10	"
" 1-4	13.3	11.5	1.15	12.9	13.9	1.07	"
" 1-5	15.0	13.6	1.10	14.3	15.7	1.10	"
比較例 1-1	10.9	7.5	1.45	8.0	16.2	2.03	発生
" 1-2	9.5	7.0	1.36	7.7	14.0	1.82	"
" 1-3	7.9	5.9	1.33	6.4	11.0	1.72	"
" 1-4	13.0	10.1	1.29	10.2	19.3	1.89	"
" 1-5	17.7	13.3	1.33	13.0	25.5	1.96	"

ただし、各種トナーで現像部に装入したトナー粒径に依る様に初期の画質を適切に得るため、トナー層厚規制部材のトナー搬送部材への接触圧をそれぞれ規定した。

以上、トナー粒子全体が均一な組成の材料で形成されている実施例を示したが、以下に添付図面第 3a 図ないし第 3c 図に示すよう

を均一にする必要がある。そのために前記製造法について検討するとスプレードライ法と懸濁重合法は造粒後分級が必要となるが有機溶媒系分散重合法とシード乳化重合法では分級は不要となる。更に平均体積粒子径としては $3 \sim 25 \mu\text{m}$ とする。

B) 外殻 (シェル) 層の内容

芯物質に外殻層を被覆する方法としては、まず微小ポリマー粒子の分散液にこの微小ポリマー粒子の凝集、合一を起させない条件下で前記芯物質と着色剤等を加えて均一に分散させる。この分散液を微小ポリマー粒子のガラス転移温度 (T_g) 以上の温度で噴霧乾燥させると、芯物質の表面に着色剤等を含有したポリマーの外殻層ができる。この外殻層の厚さは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ が適当である。

この外殻層の存在は一粒子当りの使用着色剤等の量を大幅に減量でき、かつトナーとしての着色力を維持できる利点がある。

微小ポリマー粒子の作成に係る重合性単量

に、芯物質 (基質) の表面に外殻 (シェル) 層を有する粒子構造のトナーについて説明する。

まず、第 3a 図に示すように芯物質 (基質) 8 の表面に外殻 (シェル) 層 9 を有するトナーについて具体的に説明する。

A) 芯物質の内容

材料はアクリル酸エステル樹脂やスチレン系樹脂などの熱可塑性プラスチック透明粒子である。

この芯物質は市販品を購入することもできるが、製造する時には、通常のスプレードライ法、懸濁重合法、有機溶媒系分散重合法、シード乳化重合法等による造粒方法によって製造できる。

また必要に応じて、その粒子中に後記されるトナー用原材料の着色剤や磁性粉、導電剤等を含有させることは可能である。

また、本発明のような均一な粒径のトナーを作成するためには、この芯物質の粒径分布

体としては、重合可能な単量体であれば任意のものが用いられビニル系単量体、又ポリエステル樹脂を製造可能な二塩基性酸やグリコールの様な単量体でも良いがビニル系単量体が好ましい。

この外殻層形成のために重要な点は pH 変化、機械的剪断作用に対して微小ポリマー粒子の安定性を維持することである。そのためにアルキル (ベンゼン) 硫酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ナトリウム硫酸塩の縮合物等の乳化剤を少量添加する。また、pH コントロールは好ましくは pH 8 以上が適当であり、粘度上昇抑制のために攪拌力の調整も適時必要である。また着色剤としては次のものが例示できる。

黄色顔料：コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ビーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファ

ストスカイブルー、インダンスレン
ブルー (RS、BC)、インジゴ、
紫色顔料：コバルト紫、マンガン紫、ファウ
ストバイオレットB、メチルバイオ
レットレーキ、
緑色顔料：クロムグリーン、ジंकグリーン、
酸化クロム、ビリジアン、エメラル
ドグリーン、ピグメントグリーンB、
ナフトールグリーンB、グリーンゴ
ールド、アシッドグリーンレーキ、
マラカイトグリーンレーキ、フタロ
シアニングリーン、
赤色顔料：ベンガラ、鉛丹、銀朱、カドミウ
ムレッド、カドミウムマキユリレ
ッド、アンチモン朱、パーマネント
レッド 4R、バラレッド、ファイセ
ーレッド、バラクロルオルトニトロ
アニリンレッド、リソールファスト
スカーレットG、プリリアントファ
ストスカーレット、洋朱、プリリア

ントカーミンBS、パーマネントレ
ッド (F 2R、F 4R、FRL、
FRL L、F 4RH)、ファストス
カーレットVD、ベルカンファスト
トルピンB、リソールレッド、レー
キレッド (C、D)、アイソシンB、
プリリアントスカーレットG、リソ
ールルピンGK、パーマネントレッ
ドF 5R、プリリアントカーミン 6
B、ピグメントスカーレット 3B、
ボルドー 5B、トルイジンマルーン、
パーマネントボルドーF 2K、ヘリ
オボルドーBL、ボルドー10B、ボ
ンマルーンライト、ボンマルーンメ
ジウム、エオシンレーキ、ローダミ
ンレーキB、ローダミンレーキY、
アリザリンレーキ、チオインジゴレ
ッドB、チオインジゴマルーン、
黄色顔料：ナフトールイエローS、ハンザエ
ロー (10g、5G、G)、カドミウ

ムエロー、黄色酸化鉄、黄土、雄黄、
鉛シアナミド、鉛酸カルシウム、ハ
ンザエロー (GR、A、RN、R)、
ピグメントエローL、ベンジンエロ
ー (G、GR)、パーマネントエロ
ー (NCG)、バルカンファストエ
ロー (5G、R)、タートラジンレー
キ、キノリンエローレーキ、アンス
ラザンエローBGL、

黒色顔料：カーボンブラック、チタンブラッ
ク等、

その他トナーとしての特性を改良するため
に荷電制御剤流動化剤、導電剤等も適時加え
ることもできる。

その他、ワックス、脂肪酸または脂肪酸金
属塩、シリカ粉末、酸化亜鉛粉末等を添加す
ることもできる。

以下芯物質及び外殻用微小ポリマー粒子水
分散液の製造例を示す。

製造例 1

芯物質の製造-1

スチレン (ビニル単量体) 8.5部

n-BMA (") 2.1部

2,2-アゾビスイソブチロニトリル
(開始剤) 0.7部

ポリアクリル酸 (分散安定剤) 3.0部

エタノール (溶媒) 100.0部

にて攪拌しながらフラスコ内を乾燥アルゴン
ガスでバージし、少量フローしながら1時間
放置し、60℃の恒温槽内で重合を開始した。
加熱後15分で液は白濁化し始め、20時間
後も白濁した安定な分散液であった。

得られた分散液を冷却し遠心分離機で分離
すると、重合体粒子は完全に沈降し、上部の
液は透明であった。上澄液を除き、更にエタ
ノールを加え攪拌洗浄を繰り返し最後に水で
洗浄して1μmのマイクロフィルターにて濾過
を行った。

濾別したものは風乾後減圧乾燥し、95%の
収率で白色粉末の重合体の芯物質を得た。こ

の芯物質の粒子径は体積平均径が $8.2\mu\text{m}$ 、個数平均径が $7.6\mu\text{m}$ であった。

製造例 2

芯物質の製造 - 2

スチレン (ビニル単量体)	9.3部
n-BMA (")	4.0部
2,2-アゾビスイソブチロニトリル	
(開始剤)	0.7部

ポリビニルピロリドン

(分散安定剤) 4.3部

メタノール	50部
エタノール	57部

にて製造例 1 と同様に処理を行い芯物質を得た。この芯物質の粒子径は体積平均径が $8.6\mu\text{m}$ 、個数平均径が $7.9\mu\text{m}$ であった。

製造例 3

芯物質の製造 - 3

スチレン (ビニル単量体)	8.0部
n-BMA (")	2.0部
2,2-アゾビスイソブチロニトリル	

ンとジクロロエタンを真空下に蒸発させ、ラウリル硫酸ナトリウムの水溶液を添加し、更に 30°C で攪拌しながら蒸溜スチレンを加え 2 時間攪拌した後、温度を 60°C に上昇させ重合を開始した。20 時間重合後に粒径 $2\mu\text{m}$ の単分散ラテックスが得られた。更に水 25ml と本ポリスチレン粒子 3.5ml を含むラテックスを過酸化ジオクタノイル 4ml、クロロドデカン 3ml、ラウリル硫酸ナトリウム 0.2g からなるエマルジョンに混合した。更に水、アセトン 30°C で攪拌下に加えた。10 時間後アセトンを同様に除去し、ラウリル硫酸ナトリウム、ペロール及び水を加え攪拌し蒸溜スチレンを加え、 70°C 下で重合を完了した。最終的なラテックスは体積平均粒子径が $7.1\mu\text{m}$ 、個数平均粒子径は $6.6\mu\text{m}$ であった。

製造例 5

外殻用微小ポリマー粒子水分散液の製造

スチレン	80.0部
2-エチルヘキシルアクリレート	

(開始剤) 0.7部

ポリビニルピロリドン

(分散安定剤) 2.0部

メタノール 100部

にて製造例 1 と同様に処理を行い芯物質を得た。この芯物質の粒子径は体積平均径が $6.3\mu\text{m}$ 、個数平均径が $5.8\mu\text{m}$ であった。

製造例 4

芯物質の製造 - 4

水	80ml
クロロドデカン	12.3ml
過酸化ベンゾイル	2.0g
ジクロロエタン	9.8ml
ラウリル硫酸ナトリウム	0.3g

を二段式ホモジナイザー中で高圧下で均質化し、粒径が $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ 程度の粒子のエマルジョンを得た。このエマルジョンに直径 $0.65\mu\text{m}$ のポリスチレン単分散シードラテックスを加えた。更に水とアセトンとを前記分散液に加え 40°C で 12 時間攪拌した後アセト

15.0部

n-ブチルメタクリレート 5.0部

t-ブチルメルカプタン 1.5部

1.5% ラウリル硫酸ナトリウム水溶液
200.0部

過硫酸アンモニウム (開始剤) 0.2部

上記組成の混合物を脱気、窒素置換し 60°C で 18 時間乳化重合させて微小ポリマーの水分散液を製造した。

以下実施例で外殻層の形成および評価の結果について説明する。

実施例 2 - 1

製造例 5 で作成した微小ポリマー粒子の水分散液 (固形分 30%) 200部を攪拌しながらカーボンブラックの水分散液 (カーボンブラック 60部 / 水 300部を高剪断攪拌により均一分散液にしたもの) および水酸化ナトリウム水溶液を加え $\text{pH} > 8$ を維持して安定な均一分散液にした。

これらの攪拌を続けながら製造例 1 で作成し

た芯物質をスラリー（固形分20%）とし、200部加えpH> 8を保って微小ポリマーの凝集による粘度上昇を抑制した均一な水分散液ができた。この均一な水分散液を入口温度140~160℃、出口温度50~70℃で噴霧乾燥し、芯物質の回りに黒色の外殻層ができた。

本トナーの粒子径は体積平均径が8.9μm、個数平均径は8.2μmであった。このトナー100部に対し炭化ケイ素（粒径2.0μm）2.5部、シリカ（SiO₂）微粉末を0.5部加えスピードニーダーで充分混合攪拌してトナーとした。

このトナーを第4図に示す様な現像装置に装入し、連続複写を行ったところ、搬送部材上のトナー粒径の変化が非常に少なく、初期と連続複写1万枚後の画像は良好で変化がなかった。

実施例2-2

製造例5で作成した微小ポリマーの水分散

液を攪拌しながらキナクリドンレッド顔料の水分散液（キナクリドンレッド顔料50部/水300部を高剪断攪拌により均一分散液としたもの）および水酸化ナトリウム水溶液を加えpH> 8を維持して安定な均一分散液にした。

この攪拌を続けながら製造例3で作成した芯物質をスラリー（固形分20%）とし実施例2-1と同様に作成したところ芯物質の回りに赤色の外殻層ができた。本トナーの粒子径は体積平均径7.0μm、個数平均径が6.4μmであった。このトナーに炭化ケイ素（粒径2.0μm）3部、シリカ微粉末を0.4部加えスピードニーダーで充分混合してトナーとした。

本トナーを実施例2-1と同様な評価を行ったところ、連続複写1万枚後の画像も良好で初期と差がなかった。

実施例2-4

製造例4で作成した単分散粒子に実施例2-1と全く同じ条件で外殻層を作成した。本

液（固形分30%）200gを攪拌しながら銅フタロシアニンブルー顔料の水分散液（銅フタロシアニンブルー50部/水300部を高剪断攪拌により均一分散液としたもの）および水酸化ナトリウム水溶液を加えpH> 8を維持して安定な均一分散液にした。

この攪拌を続けながら製造例2で作成した芯物質をスラリー（固形分20%）とし、実施例2-1と同様に作成したところ芯物質の回りに青色の外殻層ができた。本トナーの粒子径は体積平均径は9.5μm、個数平均径が8.9μmであった。このトナーに炭化ケイ素（粒径2.0μm）3.0部、シリカ微粉末を0.5部加えスピードニーダーで充分混合してトナーとした。

本トナーを実施例2-1と同様な評価を行ったところ連続複写1万枚後の画像も良好で初期と差がなかった。

実施例2-3

実施例2-1と同量の微小ポリマーの水分

トナー粒子の体積平均径は7.8μm、個数平均径は7.3μmであった。このトナーに炭化ケイ素（粒径2.0μm）3.0部、シリカ微粉末を0.5部加え、スピードニーダーで充分混合したトナーとした。

本トナーを実施例2-1と同様な評価を行ったところ連続複写1万枚後の画像も良好で初期と差がなかった。

比較例2-1

スチレン（ビニル単量体）	8.5部
n-BMA（"）	2.1部
2,2-アソビスイソブチロニトリル	
（開始剤）	0.7部
ポリアクリル酸（分散安定剤）	3.0部
水	200部

上記成分を4000rpmで回転するホモミキサーで攪拌しながら、製造例1と同様に重合を行ったところ、白色粉末の重合体の芯物質を得た。この芯物質の粒子径は体積平均径が8.5μm、個数平均径が5.5μmであった。

更に製造例5で作成した微小ポリマー粒子の水分散液とカーボンブラックを使用し、実施例2-1と同様に外殻層を作成した。本トナーの粒子径は体積平均径が $9.1\mu\text{m}$ 、個数平均径が $6.0\mu\text{m}$ であった。

本トナーを実施例2-1と同様に添加剤を混合して同様の評価をしたところ、初期の画像は良好なものであったが連続複写後にはカブリ及びボソツキが発生していた。

比較例2-2

カーボンブラック 10部
スチレン 70部
n-ブチルメタクリレート 30部
2,2-アソビスイソブチロニトリル
(開始剤) 2部

上記組成の均一分散液に分散媒として、ラウリル硫酸ナトリウム0.05部、0.75%メチルセルロース水溶液 400部のものを加え攪拌した。この混合物を脱気、窒素置換し70℃に昇温し攪拌しながら重合させトナーとした。

トナー粒子径に応じる様に初期の画像を適切に得るため、トナー層厚規制部材のトナー搬送部材への圧力をそれぞれ調整した。

次に第3b図に示した芯物質8の表面に外殻層9、更に、その表面に外側被覆層10を有するトナーについて説明する。

まず芯物質8および外殻層9は前記第3a図に示したトナー粒子と同じである。この第3b図に示したトナーの外側被覆層10について説明する。

C) 外側被覆層の内容

外殻物質に分散された着色剤粒子が $1.0\mu\text{m}$ 以上の場合や、それよりも小さくても外殻層のポリマーとの相溶性が悪い場合に、長期の現像装置内での攪拌等により着色剤粒子が外殻から脱離しやすくなる。従って、外殻の外側に、この外側被覆層を設ける事により上記欠点が改善できる。

この外側被覆層を外殻の外側に設ける方法としては外殻を作成する方法と同様で良く、

体積平均粒子径が $11.0\mu\text{m}$ 、個数平均径が $7.8\mu\text{m}$ であった。本トナーを実施例2-1と同様に添加剤を混合して同様の評価をしたところ、初期の画像は良好なものであったが、連続複写後にはカブリ及びボソツキが発生していた。

上記実施例2-1ないし2-4および比較例2-1ないし2-2の各トナーの試験結果を下記第2表に示す。

第2表

特性	外殻層に装入するトナー 粒径 (μm)			トナー搬送部材上トナー粒径 (体積平均径 (μm))			1万枚連続コピー後の地肌汚れカブリの発生
	体積平均径 (μm)	個数平均径 (μm)	体積平均/個数平均	初期	1万枚連続コピー後	1万枚コピー後/初期	
実施例2-1	8.9	8.2	1.09	8.7	9.5	1.09	発生せず
2-2	9.5	8.9	1.07	9.0	9.9	1.10	"
2-3	7.0	8.4	1.09	6.7	7.3	1.09	"
比較例2-1	9.1	6.0	1.52	7.4	13.0	1.76	発生
2-2	11.0	7.8	1.41	7.9	17.7	2.24	"
実施例2-4	7.8	7.3	1.06	7.5	8.1	1.08	発生せず

ただし、各種トナーとも現像装置に装入し

微小ポリマー粒子の分散液にこの微小ポリマー粒子の凝集、合一を起させない条件下で、前記外殻保持粒子をこの微小ポリマー粒子の分散液に均一に分散させる。この分散液を微小ポリマー粒子のガラス転移温度(T_g)以上の温度で噴霧乾燥させると外殻層の外側にポリマーの外側被覆層ができる。

この外側被覆層の厚さは $0.5\sim 3\mu\text{m}$ 程度が適当である。微小ポリマー粒子については外殻に用いたものと同様な材料及び調整法が好ましい。

以下、実施例にて外殻層と外側被覆層の形成および評価の結果について説明する。

実施例3-1

実施例2-1に記載した方法と同じ条件でまず芯物質の表面に外殻層を有するトナー粒子をつくる。

更に製造例5で作成した微小ポリマー粒子の水分散液(固形分30%)100gを攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を加え $\text{pH} > 8$ を

維持して安定な均一分散液とした。

この液の攪拌を続けながら先に作成した黒色の外殻層を持つ粒子をスラリーとし（固形分20%）、200部加えpH>8を保って微小ポリマーの凝集による粘度上昇を抑制した均一な水分散液ができた。この均一な水分散液を入口温度140~160℃、出口温度50~70℃で噴霧乾燥し、外側被覆層ができた。

本トナーの体積平均径は9.8μm、個数平均径は8.8μmであった。このトナー100部に対し炭化ケイ素（粒径2.0μm）2.5部、シリカ（SiO₂）微粉末を0.5部加えスピードニーダーで充分混合攪拌してトナーとした。

このトナーを第4図に示す様な現像装置に装入し、連続複写を行ったところ、搬送部材上のトナー粒径の変化が非常に少なく、初期と連続複写4万枚後の画像は良好で変化がなかった。

実施例3-2

製造例5で作成した微小ポリマー粒子の水

色の外殻層を持つ粒子をスラリーとし（固形分20%）200部加えpH>8を保って微小ポリマーの凝集による粘度上昇を抑制した均一な水分散液ができた。この均一な水分散液を入口温度140~160℃、出口温度50~70℃で噴霧乾燥し、外側被覆層ができた。

本トナーの体積平均径は10.0μm、個数平均径は9.2μmであった。このトナー100部に対し炭化ケイ素（粒径2.0μm）2.5部、シリカ（SiO₂）微粉末を0.5部加えスピードニーダーで充分混合攪拌してトナーとした。

本トナーを実施例3-1と同様な評価を行ったところ、連続複写4万枚後の画像も良好で初期と差がなかった。

実施例3-3

製造例5で作成した微小ポリマー粒子の水分散液（固形分30%）200部を攪拌しながらキナクリドン顔料の水分散液（キナクリドン顔料150部/水400部を高剪断攪拌したもの）および水酸化ナトリウム水溶液を加えpH>

分散液（固形分30%）200部を攪拌しながら銅フタロシアニンブルー顔料の水分散液（銅フタロシアニンブルー120部/水400部を高剪断攪拌により均一分散液にしたもの）および水酸化ナトリウム水溶液を加えpH>8を維持して安定な均一分散液にした。

この攪拌を続けながら製造例2で作成した芯物質をスラリー（固形分20%）とし200部加えpH>8を保ち微小ポリマーの凝集、合による粘度上昇を抑制した均一な水分散液ができた。この水分散液を入口温度140~160℃、出口温度50~70℃で噴霧乾燥し、芯物質の回りに青色の外殻層ができた。本トナーの体積平均径は9.5μm、個数平均径は8.9μmであった。

更に製造例5で作成した微小ポリマー粒子の水分散液（固形分30%）100gを攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を加えpH>8を維持して安定な均一分散液とした。

この液の攪拌を続けながら先に作成した青

8を維持して安定な均一分散液にした。

この攪拌を続けながら製造例3で作成した芯物質をスラリー（固形分20%）とし200部加えpH>8を保ち微小ポリマーの凝集、合による粘度上昇を抑制した均一な水分散液ができた。この均一な水分散液を入口温度140~160℃、出口温度50~70℃で噴霧乾燥し、芯物質の回りに赤色の外殻層ができた。本トナーの体積平均径は7.2μm、個数平均径は6.7μmであった。

更に製造例5で作成した微小ポリマー粒子の水分散液（固形分30%）100gを攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を加えpH>8を維持して安定な均一分散液とした。

この液の攪拌を続けながら先に作成した赤色の外殻層を持つ粒子をスラリー（固形分20%）とし200部加えpH>8を保って微小ポリマーの凝集による粘度上昇を抑制した均一な水分散液ができた。この均一な水分散液を入口温度140~160℃、出口温度50~70

で噴霧乾燥し、外側被覆層ができた。

本トナーの体積平均径は $7.8\mu\text{m}$ 、個数平均径は $7.1\mu\text{m}$ であった。このトナー 100部に対し炭化ケイ素（粒径 $2.0\mu\text{m}$ ）2.5部、シリカ（ SiO_2 ）微粉末を 0.5部加えスピードニーダーで充分混合攪拌してトナーとした。

本トナーを実施例3-1と同様な評価を行ったところ、連続複写4万枚後の画像も良好で初期と差がなかった。

実施例3-4

製造例4で作成した芯物質に対し、実施例3-1と全く同じ条件下で外殻層及び外側被覆層を作成した。本トナー粒子の体積平均径は $9.0\mu\text{m}$ 、個数平均径は $8.5\mu\text{m}$ であった。本トナー粒子に実施例1と同量の添加物に加え同様の評価をしたところ連続複写4万枚後の画像も初期と差がなく詳細なものであった。

次に第3c図に示した芯物質8の表面に外殻層9、更にその表面に外殻層(II)11を有するトナーについて説明する。

の分散液にこの微小ポリマー粒子の凝集を起させない条件下で前記芯物質と荷電制御剤等を加えて均一に分散させる。この分散液を微小ポリマー粒子のガラス転移温度(T_g)以上の温度で噴霧乾燥させると外殻層の表面に荷電制御剤等を含有したポリマーの外殻層(II)ができる。この外殻層(II)の厚さは $0.1\sim 3\mu\text{m}$ が適当である。微小ポリマー粒子の作成に係る内容は外殻層で示したものと同一である。また、外殻層(II)を作成する際の重要な点も外殻層で示したものと同一である。

また荷電制御剤としては公知のものでよく、正荷電制御剤としてはニグロシン系染料、第四級アンモニウム塩化合物、トリフェニルメタン系染料等、負荷電制御剤としては金属錯体の錯体、塩等が挙げられるが、これらのみではない。

以下実施例によって外殻層の形成および評価の結果について説明する。

まず、芯物質8および外殻層9は前記3a図に示したトナー粒子と同じである。この第3c図に示したトナーの外殻層(II)11について説明する。

D) 外殻(シェル)層(II)の内容

更に本トナー自身に荷電制御特性を得るために荷電制御剤を添加することが好ましいが、トナーの荷電制御はごく表面のみで発生することが確認され、内部に荷電制御剤を含有させる必要がない。従ってトナーの表面のみに荷電制御剤を添加しようとして、外殻層のみを有したトナーと混合等により機械的に付着させることも可能であるが、この場合に外殻層との接着性が劣るため現像装置内での攪拌等で脱離も装置内の部材等に付着しトナーの帯電性が低下する。

従って本発明では外殻(シェル)層(II)を設け、外殻層からの荷電制御剤の脱離を防ぐ。外殻層(II)の作成法は外殻層を作成した場合と同様で良く、まず微小ポリマー粒子

実施例4-1

製造例5で作成した微小ポリマー粒子の水分散液（固形分30%）200部を攪拌しながらカーボンブラックの水分散液（カーボンブラック60部/水300部を高剪断攪拌により均一分散液にしたもの）及び水酸化ナトリウム水溶液を加えpH>8を維持して安定な均一分散液にした。

これの攪拌を続けながら製造例1で作成した芯物質をスラリー（固形分20%）とし、

200部加えpH>8を保って微小ポリマーの凝集による粘度上昇を抑制した均一な水分散液ができた。この均一な水分散液を入口温度140~160℃、出口温度50~70℃で噴霧乾燥し、芯物質の回りに黒色の外殻層ができた。

本粒子の粒子径は体積平均径が $8.9\mu\text{m}$ 、個数平均径が $8.2\mu\text{m}$ であった。

更に製造例5で作成した微小ポリマー粒子の水分散液（固形分30%）100部を攪拌しな

がらニグロシン染料の水分散液（ニグロシン 20部／水 200部を高剪断攪拌により均一分散液にしたもの）及び水酸化ナトリウム水溶液を加えpH> 8を維持し安定な均一分散液とした。これの攪拌を続けながら先に作成した黒色外殻層を持つ粒子をスラリー（固形分20%）とし、300部加えpH> 8を保って微小ポリマーの凝集による粘度上昇を抑制した均一な水分散液ができた。この均一な水分散液を入口温度 140～160℃、出口温度50～70℃で噴霧乾燥し、荷電制御剤を含んだ外殻層（Ⅱ）が外殻層の回りにできた。

本トナー粒子の体積平均径は $9.3\mu\text{m}$ 、個数平均径が $8.6\mu\text{m}$ であった。このトナー 100部に対して炭化ケイ素（粒径 $2.0\mu\text{m}$ ）2.5部、シリカ（ SiO_2 ）微粉末を 0.1部加えスピードニーダーで充分混合攪拌してトナーとした。

このトナーを第4図に示す様な現像装置に装入し、連続複写を行ったところ、搬送部材

径は $8.9\mu\text{m}$ であった。

更に製造例5で作成した微小ポリマー粒子の水分散液（固形分30%）100部を攪拌しながらサリチル酸亜鉛塩の水分散液（サリチル酸亜鉛塩20部／水 200部を高剪断攪拌により均一分散液にしたもの）および水酸化ナトリウム水溶液を加えpH> 8を維持して安定な均一分散液とした。

これの攪拌を続けながら先に作成した黒色外殻層を持つ粒子をスラリー（固形分20%）とし、300部加えpH> 8を保って微小ポリマーの凝集による粘度上昇を抑制した均一な水分散液ができた。この均一な水分散液を入口温度 140～160℃、出口温度50～70℃で噴霧乾燥し荷電制御剤を含んだ外殻層（Ⅱ）が外殻層の回りにできた。

本トナー粒子の体積平均径は $9.9\mu\text{m}$ 、個数平均径が $9.3\mu\text{m}$ であった。このトナー 100部に対して炭化ケイ素（粒径 $2.0\mu\text{m}$ ）2.5部、シリカ（ SiO_2 ）微粉末を 0.1部加え、

上のトナー粒径の変化が非常に少なく、初期と連続複写4万枚後の画像は良好で変化がなかった。

実施例4-2

製造例5で作成した微小ポリマー粒子の水分散液（固形分30%）200部を攪拌しながら、銅フタロシアニンブルー顔料の水分散液（銅フタロシアニンブルー50部／水 300部を高剪断攪拌により均一分散液にしたもの）および水酸化ナトリウム水溶液を加えpH> 8を維持して安定な均一分散液にした。

これの攪拌を続けながら製造例2で作成した芯物質をスラリー（固形分20%）とし、

200部加えpH> 8を保って微小ポリマーの凝集による粘度上昇を抑制した均一な水分散液ができた。この均一な水分散液を入口温度 140～160℃、出口温度50～70℃で噴霧乾燥し、芯物質の回りに青色の外殻層ができた。

本粒子の体積平均径は $9.5\mu\text{m}$ 、個数平均

スピードニーダーで充分混合攪拌してトナーとした。

本トナーを実施例1と同様な評価を行ったところ連続複写4万枚後の画像も良好で初期と差がなかった。

実施例4-3

製造例5で作成した微小ポリマー粒子の水分散液（固形分30%）200部を攪拌しながらキナクリドンレッド顔料の水分散液（キナクリドンレッド顔料50部／水 300部を高剪断攪拌により均一分散液にしたもの、および水酸化ナトリウム水溶液を加えpH> 8を維持して安定な均一分散液にした。

これの攪拌を続けながら製造例3で作成した芯物質をスラリー（固形分20%）とし、

200部加えpH> 8を保って微小ポリマーの凝集による粘度上昇を抑制した均一な水分散液ができた。この均一な水分散液を入口温度 140～160℃、出口温度50～70℃で噴霧乾燥し、芯物質の回りに赤色の外殻層ができた。

た。

本粒子の体積平均径は体積平均径が $7.0 \mu\text{m}$ 、個数平均が $6.4 \mu\text{m}$ であった。

更に本粒子に対し実施例2と同様にして外殻層(Ⅱ)を作成した。本トナー粒子の体積平均径は $7.5 \mu\text{m}$ 、個数平均径は $6.9 \mu\text{m}$ であった。このトナー 100重量部に対して炭化ケイ素(粒径 $2.0 \mu\text{m}$) 2.5部、シリカ

(SiO_2) 微粉末を 0.1部加え、スピードニーダーで充分混合攪拌してトナーとした。

本トナーを実施例1と同様な評価を行ったところ、連続複写4万枚後の画像も良好で初期と差がなかった。

実施例4-4

製造例4で作成した芯物質に対し実施例1と全く同じ条件下で外殻層、外殻層(Ⅱ)を作成した。本トナー粒子の体積平均径は $8.5 \mu\text{m}$ 、個数平均径が $8.0 \mu\text{m}$ であった。本トナー粒子に実施例4-1と同量の添加剤を加え同様の評価をしたところ、連続複写4万枚

後の画像も初期と差がなく詳細なものであった。

[効 果]

以上説明したように本発明のトナーを用いることによって連続複写後も初期画像と同等な画像が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図はトナーの体積平均粒子径/個数平均粒子径と搬送部材上に現れるトナー粒子径/現像装置に供給したトナー粒子径との関係を示すグラフ、

第2図は初期の搬送部材上に現われるトナー粒子径/現像装置に供給したトナー粒子径と搬送部材上に現れるトナー粒子径について、10,000枚連続複写後の粒子径/初期の粒子径の関係を示すグラフ、

第3a図ないし第3c図は芯物質と外殻層からなるトナー粒子の構成を示す説明図、

第4図の本発明のトナーを用いる現像装置の構成の概要を示す説明図である。

- 1…静電潜像担持体、 2…トナー搬送部材、
- 3…トナー層厚規制部材、
- 4…スポンジローラー、 5…攪拌羽根、
- 6…トナー、 7…トナータンク、 8…芯物質、
- 9…外殻層、10…外側被覆層、
- 11…外殻層(Ⅱ)。

特許出願人 株式会社リコー
代理人 弁理士 小松 秀 岳
代理人 弁理士 旭 宏
代理人 弁理士 加々美紀雄

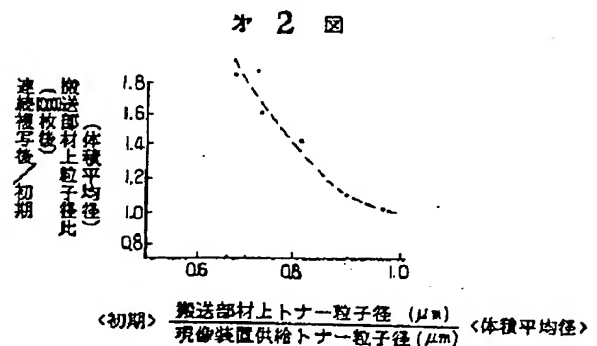
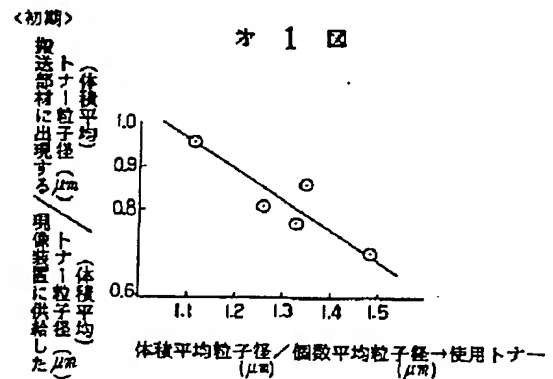


図 3 a

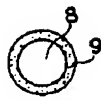


図 3 b

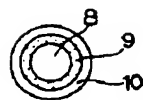


図 3 c

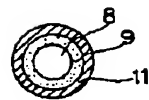


図 4

